? S PN=WO 9962886 S1 1 PN=W9 9962886 ? T S1/7 1/7/1 DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv. 012891658 **Image available** WPI Acc No: 2000-063493/200006 New thiocarbamoyl-pyrazole derivatives useful as pesticides, especially insecticides, acaricides and nematocides Patent Assignee: BAYER AG (FARB) Inventor: ALIG B; ERDELEN C; GAU W; HANSEN O; MARHOLD A; MENCKE N; STOELTING J; TURBERG A; STOLTING J Number of Countries: 087 Number of Patents: 012 Patent Family: Date Applicat No Kind Date Week Patent No Kind A 19980602 200006 B DE 19824487 A1 19991209 DE 1024487 Α WO 9962886 A1 19991209 WO 99EP3497 19990521 200006 19991220 AU 9941455 A 19990521 200021 AU 9941455 Α 20010213 BR 9910896 A 19990521 200114 BR 9910896 A WO 99EP3497 A 19990521 A1 20010321 EP 99925024 EP 1084111 A 19990521 200117 WO 99EP3497 A 19990521 20010525 KR 2000713246 KR 2001043814 A A 20001124 200168 20010905 CN 99809285 CN 1311780 A 19990521 200201 Α A 20001130 200235 MX 2000011924 A1 20010601 MX 200011924 20020618 WO 99EP3497 A 19990521 200242 JP 2002517382 JP 2000552098 A 19990521 A 19990521 AU 750089 В 20020711 AU 9941455 200257 NZ 508514 NZ 508514 Α 20021122 Α 19990521 200301 WO 99EP3497 Α 19990521 B1 20030211 US 2000701364 20001128 200314 US 6518296 Α Priority Applications (No Type Date): DE 1024487 A 19980602 Patent Details: Filing Notes Patent No Kind Lan Pg Main IPC A1 30 C07D-231/44 DE 19824487 WO 9962886 A1 G C07D-231/44 Designated States (National): AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZA ZW Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ UG ZW C07D-231/44 Based on patent WO 9962886 AU 9941455 Α Based on patent WO 9962886 BR 9910896 C07D-231/44 Based on patent WO 9962886 C07D-231/44 EP 1084111 Al G Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL SE KR 2001043814 A C07D-231/44 C07D-231/44 CN 1311780 Α MX 2000011924 A1 A01N-043/56 Based on patent WO 9962886 JP 2002517382 W 96 C07D-231/44 Previous Publ. patent AU 9941455 AU 750089 В C07D-231/44 Based on patent WO 9962886 Based on patent WO 9962886 NZ 508514 Α C07D-231/44 US 6518296 A01N-043/56 B1

Abstract (Basic): DE 19824487 A1

NOVELTY - 3-Thiocarbamoylpyrazole derivatives (I) are new. DETAILED DESCRIPTION - 1,4-Disubstituted-3-thiocarbamoylpyrazole derivatives (I) are new: Ar=optionally substituted phenyl or pyridyl; R1=H2N-CS-; m=0 or 1; n=0-2; R2=alkyl optionally substituted with CN, SCN, NO2, alkyl-S(0)n, haloalkyl-S(0)n, alkenyl-S(0)n, alkynyl-S(0)n, alkoxy-CO, haloalkoxy-CO, alkoxy, haloalkoxy, alkoxyalkyl-S(0)n, haloalkoxyalkyl-S(O)n, mono- or di-alkylamino or Si(alkyl)3; alkenyl; alkynyl; alkoxy-CO; alkenyloxy-CO; haloalkoxy-CO; alkyl-CO; optionally substituted cycloalkyl, cycloalkenyl or cycloalkylalkyl; or aryl, heteroaryl, aralkyl, heteroarylalkyl, aryloxyalkyl, aryl-S(O)n-alkyl, aralkoxyalkyl or aralkyl-S(0)n-alkyl optionally substituted in the aryl or heteroaryl group; or R2=SCN, halo, NO2, CN, OH, haloalkyl, haloalkenyl, SO2Cl, alkoxy, haloalkoxy, alkenyloxy, haloalkenyloxy, alkyl-CO-O, CHO, (alkyl) 3Si-ethynyl, optionally substituted aryloxy, -NHR4, -NR4R5, -NHNH2, -CXNH2, -CONR4R5, -SO2NR4R5, - CR6=NOR7, -CH(OH)R8 or -CH(CN)-OR9 when m=0; R3=H; NH2; halo; -NH-CO-R10; -NHR11; XR12; or -NR13-CX-C(R14, R15, R16); X=0 or S; R4 and R5=H; CN; alkyl; or optionally substituted aryl or aralkyl; R6=H or alkyl; R7=H; alkyl; or optionally substituted aralkyl; R8=alkyl or haloalkyl; R9=alkyl; R10=alkyl; haloalkyl; alkoxyalkyl; or optionally substituted phenyl, phenoxy or pyridyl; R11=alkyl; alkenyl; alkynyl; CHO; alkyl-CO; haloalkyl-CO; or alkoxy-CO; R12=alkyl; alkenyl; alkynyl; optionally substituted aralkyl; dialkylaminoalkyl; or -P(X)(OR17)(SR18); R13=H; alkyl; alkoxyalkyl; propargyl; allyl; alkoxy-CO; alkyl-CO; optionally substituted benzyl; or -CO-C(R14, R15, R16); R14=H; alkyl; haloalkyl; halo; or optionally substituted phenyl; R15=H; alkyl optionally substituted with halo, haloalkoxy, alkyl-S(0)n, alkoxy-(alkoxy)r or alkoxy-CO; halo; OH; or alkoxy; or CR14R15 forms a 3-7 membered ring o ptionally containing 1 or 2 hetero atoms; r=0-4; R16=OH; alkoxy; haloalkoxy; alkoxy-(alkoxy)p; or haloalkoxy-(alkoxy)p; p=1-4; R17 and R18=alkyl. An INDEPENDENT CLAIM is also included for the preparation of compounds (I). ACTIVITY - Pesticidal; insecticidal; acaricidal; nematocidal. MECHANISM OF ACTION - None given. USE - Compounds (I) are useful for the control of animal pests, especially insects, acarina and nematodes, in agriculture and forestry, in the protection of goods and materials, e.g. adhesives, paper, leather and especially wood, in veterinary medicine, e.g. for fly, flea and tick control, and in the general hygiene field. They are especially effective as insecticides, particularly for the control of insects which damage plants, e.g. Spodoptera frugiperda caterpillars and Myzus persicae. 5-Amino-4-ethylsulfinyl-1-(2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenyl)-3-thio carbamoylpyrazole (I) gave 100% kill of Myzus persicae and 85% kill of Spodoptera frugiperda caterpillars when used in a concentration of 0.1%. It also gave 100% kill of house flies and cat fleas when used in a concentration of 100 ppm. ADVANTAGE - Compounds (I) are more active and/or have a longer

duration of activity than the aminopyrazoles known from WO 9722593 , WO

d . . .

2)

9744340 , EP 295117 , EP 807668 , EP 738713 , EP 352944 , EP 201852 , EP 418016 , EP 659745 , US 5631381 and US 5629335 .

pp; 30 DwgNo 0/0

Derwent Class: A60; B03; C02; D22; E11; E13; F09; G02; G03
International Patent Class (Main): A01N-043/56; C07D-231/44
International Patent Class (Additional): A61K-031/415; C07D-231/18;



WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Integnationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 231/44, 401/04, A01N 43/56

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/62886

A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

9. Dezember 1999 (09.12.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/03497

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. Mai 1999 (21.05.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 24 487.8

2. Juni 1998 (02.06.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALIG, Bernd [DE/DE]; Im Rothsiefen 7, D-53639 Königswinter (DE). MARHOLD, Albrecht [DE/DE]; Carl-Duisberg-Strasse 329, D-51373 Leverkusen (DE). STÖLTING, Jörn [DE/DE]; Roggendorfstrasse 59, D-51061 Köln (DE). GAU, Wolfgang [DE/DE]; August-Jung-Weg 37, D-42113 Wuppertal (DE). ERDE-LEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). TURBERG, Andreas [DE/DE]; Sinterstrasse 86, D-42781 Haan (DE). MENCKE, Norbert [DE/DE]; Grundermühle 2, D-51381 Leverkusen (DE). HANSEN, Olaf [DE/DE]; Opladener Strasse 110, D-40789 Monheim (DE).

BAYER AKTIENGE-(74) Gemeinsamer Vertreter: SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: SUBSTITUTED 3-THIOCARBAMOYLPYRAZOLES
- (54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE 3-THIOCARBAMOYLPYRAZOLE

$$\begin{bmatrix} S(O)_n \end{bmatrix}_m R^2$$

$$\begin{bmatrix} R^1 \\ N \end{bmatrix}_{R} R^3$$
(1)

(57) Abstract

The invention relates to novel substituted 3-thiocarbamoylpyrazoles of general formula (I), wherein m, n, R¹, R², R³ and Ar have the meanings cited in the description. The invention further relates to methods for the production and use thereof as pesticides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue substituierte 3-Thiocarbamoylpyrazole der allgemeinen Formel (I), in welcher m, n, R¹, R², R³ und Ar die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben sowie mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AL AM	Amenica	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AM AT	_	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
	Österreich		Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AU	Australien	GA	·	MC	Monaco	TD	Tschad
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich				
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Substituierte 3-Thiocarbamoylpyrazole

Die Erfindung betrifft neue substituierte 3-Thiocarbamoylpyrazole, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bereits bekannt, daß verschiedene substituierte Aminopyrazole eine gute Wirksamkeit gegen Schädlinge besitzen (vgl. z.B. WO 97/22 593, WO 97/44 340, EP 295 117, EP 807 668, EP 738 713, EP 352 944, EP 201 852, EP 418 016, EP 659 745, US 5 688 966, US 5 631 381, US 5 629 335). Die Wirkhöhe und/oder Wirkungsdauer der vorbekannten Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei bestimmten Schädlingen und/oder bei niedrigen Anwendungskonzentrationen nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Es wurden neue substituierte 3-Thiocarbamoylpyrazole der allgemeinen Formel (I) gefunden,

$$\begin{bmatrix} S(O)_n \end{bmatrix}_m R^2$$

$$R^3$$

$$A_r$$
(I),

in welcher

20

10

R¹ für H₂N-CS- steht,

m für die Zahlen 0 oder 1 steht,

25 n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

AWO 99/62886

 R^2 für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cyanalkyl, Thiocyanatoalkyl, Nitroalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Halogenalkylthioalkyl, Halogenalkylsulfinylalkyl, Halogenalkylsulfonylalkyl, Alkenylthioalkyl, Alkenylsulfinylalkyl, Alkenylsulfonylalkyl, Alkinylthioalkyl, Alkinylsul-5 Alkinylsulfonylalkyl, Alkoxycarbonylalkyl, Halogenalkoxycarbonylalkyl, Alkoxycarbonyl, Alkenyloxycarbonyl, Halogenalkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyal1kyl, Halogenalkoxyalkyl, Alkoxyalkylthioalkyl, Alkoxyalkylsulfinylalkyl, Alkoxyalkylsulfonylalkyl, Halogenalkoxvalkylthioalkyl, Halogenalkoxyalkylsulfinylalkyl, Halogenalkoxyalkylsulfonylalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, Trialkylsilylalkyl; 10 jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl; sowie für jeweils gegebenenfalls im Arylteil bzw. Heteroarylteil substituiertes Aryl, Heteroaryl, Arylalkyl, Heteroarylalkyl, Aryloxyalkyl, Arylthioalkyl, Arylsulfinylalkyl, Arylsulfonylalkyl, Arylalkyloxyalkyl, Arylalkylthioalkyl, 15 Arylalkylsulfinylalkyl oder Arylalkylsulfonylalkyl steht,

R² für die Bedeutung von m = 0 zusätzlich für Thiocyanato, Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Chlorsulfonyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkenyloxy, Alkylcarbonyloxy, Formyl, Trialkylsilylethinyl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxy oder für eine der folgenden Gruppierungen steht:

-NHR⁴, -NR⁴R⁵, -NHNH₂, -CONH₂, -CSNH₂, -CONR⁴R⁵, -SO₂NR⁴R⁵, -CR⁶=NOR⁷, -CH(OH)R⁸ oder -CH(CN)OR⁹,

wobei

20

25

30

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Alkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Aralkyl stehen,

		Ro	für Wasserstoff oder Alkyl steht,
5		R ⁷	für Wasserstoff, Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht,
3		R8	für Alkyl oder Halogenalkyl steht und
		R ⁹	für Alkyl steht,
10	R ³	für W	asserstoff, Amino, Halogen oder für eine der folgenden Gruppierungen
		-NH-(CO-R ¹⁰ , -NHR ¹¹ , -OR ¹² , -SR ¹² oder -NR ¹³ -CX-C(R ¹⁴ , R ¹⁵ , R ¹⁶)
15		wobei	
	·	R ¹⁰	für Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Pyridyl steht,
20		R ¹¹	für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Formyl, Alkylcarbonyl, Halogenalkyl- carbonyl oder Alkoxycarbonyl steht,
25		R ¹²	für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, Dialkylaminoalkyl oder für die Gruppierung -P(=Y)(OR ¹⁷)(SR ¹⁸) steht,
_5			wobei
30			R ¹⁷ und R ¹⁸ unabhängig voneinander für Alkyl stehen und

für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Y

R13 für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Propargyl, Allyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Benzyl oder die Gruppierung -CO-C(R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶) steht,

5

R¹⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht und

10

R15 für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Halogen, Halalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkoxy(alkoxy_ralkyl mit r = 0 bis 4, Hydroxy, Alkoxycarbonylalkyl oder Alkoxy steht, oder

15

R¹⁴ und R¹⁵ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für ein 3- bis 7-gliedriges Ringsystem mit gegebenenfalls bis zu zwei Heteroatomen stehen und

20

- R¹⁶ für Hydroxy, Alkoxy, Halalkoxy, Alkoxy(alkoxy)_p mit p= 1 bis 4 oder $Halalkoxy(alkoxy)_q$ mit q = 1 bis 4 steht, und
- X für Sauerstoff oder Schwefel steht, und

für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht. Ar

25

- Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten 3-Thiocarbamoylpyrazole der Formel (I) erhält, wenn man
- a) 3-Cyanopyrazol-Derivate der Formel (II)

$$NC \qquad \left[S(O)_{n}\right]_{m} = R^{2}$$

$$R^{3} \qquad (II),$$

in welcher

5 Ar, R², R³, m und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Schwefelwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt;

10 oder

b) 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (III)

$$H_2N$$
 N
 R^{3-1}
(III),

15

in welcher

Ar die oben angegebene Bedeutung hat und

20 R³⁻¹ für eine der folgenden Gruppierungen steht:

wobei

5 R¹⁰ bis R¹⁶ und X die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Sulfenylhalogeniden der Formel (IV)

$$Hal-S-R^2$$
 (IV)

in welcher

10

R² die oben angegebene Bedeutung hat und

15 Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;

20 oder

c) die gemäß den Verfahren (a) oder (b) erhältlichen 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (Ia)

$$R^{2}$$
 R^{3}
 R^{3}

25

in welcher

Ar, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

5

mit Oxidationsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oxidiert.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert.

steht bevorzugt für (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkinyl, Cyan(C₁-C₄)-alkyl, Thiocyanato-(C₁-C₄)-alkyl, Nitro-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₆)Alkylthio-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfinyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₆)Alkylsulfonyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkylthio-(C₁-C₄)-alkyl mit 1
bis 6 Halogenatomen, (C₁-C₄)-Halogenalkylsulfinyl-(C₁-C₄)-alkyl mit 1 bis 6

Halogenatomen, (C₁-C₄)-Halogenalkylsulfonyl-(C₁-C₄)-alkyl mit 1 bis 6

Halogenatomen, (C₂-C₆)-Alkenylthio-(C₁-C₄)-alkyl, (C₂-C₆)-Alkenylsulfinyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₂-C₆)-Alkinylsulfinyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₂-C₆)-Alkinylsulfinyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₂-C₆)-Alkinylsulfinyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-



 $C_6)\text{-Alkoxy-carbonyl}, \quad (C_1\text{-}C_6)\text{-Alkyl-carbonyl}, \quad (C_1\text{-}C_6)\text{-Alkoxy-}(C_1\text{-}C_4)\text{-alkyl}, \\ (C_1\text{-}C_6)\text{-Halogenalkoxy-}(C_1\text{-}C_4)\text{-alkyl mit 1 bis 6 Halogenatomen, } (C_1\text{-}C_4)\text{-Alkoxy-}(C_1\text{-}C_4)\text{-alkyl-billionyl-}(C_1\text{-$

für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_5-C_6) -Cycloalkenyl oder (C_3-C_6) -Cycloalkyl- (C_1-C_2) -alkyl, wobei als Substituenten genannt seien:

 (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen, (C_1-C_4) -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen und (C_1-C_4) -Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Halogenatomen; sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenyl- (C_1-C_2) -alkyl, Phenoxy- (C_1-C_2) -alkyl

nylthio- (C_1-C_2) -alkyl, Phenylsulfinyl- (C_1-C_2) -alkyl, Phenylsulfonyl- (C_1-C_2) -alkyl, Phenyl- (C_1-C_2) -alkyloxy- (C_1-C_2) -alkyl, Phenyl- (C_1-C_2) -alkylsulfinyl- (C_1-C_2) -alkyl, Phenyl- (C_1-C_2) -alkylsulfinyl- (C_1-C_2) -alkyl, Phenyl- (C_1-C_2) -alkylsulfinyl- (C_1-C_2) -alkyl, wobei als Phenyloder Pyridylsubstituenten genannt seien:

Halogen, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_2-C_6) -Alkenyloxy, (C_1-C_4) -Alkylthio, (C_1-C_4) -Alkylsulfinyl, (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl; (C_1-C_6) -Halogenalkyl, (C_2-C_4) -Halogenalkenyl, (C_1-C_4) -Halogenalkylthio, (C_1-C_4) -Halogenalkylsulfinyl und (C_1-C_4) -Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen; Cyano, Nitro, Hydroxy, Hydrazino, (C_1-C_6) -Dialkylhydrazino, Amino, (C_1-C_6) -Alkylamino, Di- (C_1-C_6) -alkylamino, (C_1-C_6) -Alkylimino, (C_1-C_4) -Alkyl-carbonyl, (C_1-C_4) -Alkyl-carbonyloxy, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, (C_1-C_4) -Alkoxy oder (C_1-C_4) -Halogenalkoxy und (C_1-C_4) -Alkoxy oder (C_1-C_4) -Halogenalkoxy und (C_1-C_4) -Ca)-

15

10

20

25

30

Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen substituiertes Phenyloder Phenoxy, SF₅

oder die Gruppierung
$$-Z-N \stackrel{R'}{\underset{R"}{\stackrel{}{\checkmark}}}$$

5

wobei

R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff oder (C₁-C₆)-Alkyl stehen und

10

Z für -CO oder - SO_2 steht.

steht für die Bedeutung von m = 0 <u>zusätzlich vorzugsweise</u> für Thiocyanato, Chlor, Brom, Jod, Nitro, Cyano, Hydroxy, Chlorsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₂-C₄)-Alkenyloxy; (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₂-C₄)-Halogenalkenyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy und (C₂-C₄)-Halogenalkenyloxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen; (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyloxy, Formyl, Tri-(C₁-C₄)-alkylsilylethinyl; für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenoxy, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen; sowie vorzugsweise für eine der folgenden Gruppierungen:

-NHR⁴, -NR⁴R⁵, -NHNH₂, -CONH₂, -CSNH₂, -CONR⁴R⁵, -SO₂NR⁴R⁵, -CR⁶=NOR⁷, -CH(OH)R⁸ oder -CH(CN)OR⁹,

25

wobei

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander <u>vorzugsweise</u> für Wasserstoff, Cyano, (C₁-C₄)-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach,

25

gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen,wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen.

- 5 R⁶ vorzugsweise für Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl steht.
 - R⁷ vorzugsweise für Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl steht, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen.
 - R^8 vorzugsweise für (C_1 - C_4)-Alkyl oder (C_1 - C_4)-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht.
- 15 R^9 vorzugsweise für (C_1-C_4) -Alkyl steht.
 - R³ steht <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, Amino, Chlor, Brom, Jod oder für eine der folgenden Gruppierungen:
- 20 -NH-CO-R¹⁰, -NHR¹¹, -OR¹², -SR¹² oder -NR¹³-CX-C(R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶),

wobei

R¹⁰ bevorzugt für (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Pyridyl steht, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen,

15

20

25

30

R¹¹ <u>bevorzugt</u> für (C_1-C_4) -Alkyl, (C_2-C_4) -Alkenyl, (C_2-C_4) -Alkinyl, Formyl, (C_1-C_4) -Alkyl-carbonyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl-carbonyl mit 1 bis 5 Halogenatomen oder (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl steht,

5 R¹² <u>bevorzugt</u> für (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkinyl, Di(C₁-C₄)-alkylamino-(C₁-C₄)-alkyl; gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl-(C₁-C₂)-alkyl
steht, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen;

oder für die Gruppierung -P(=Y)(OR¹⁷)(SR¹⁸) steht,

wobei

R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für (C₁-C₄)-Alkyl stehen und

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹³ bevorzugt für Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Propargyl, Allyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyl, für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl steht, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen,

oder für die Gruppierung -CO-C(R14, R15, R16) steht,

R¹⁴ <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen, (C₁-C₄)-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen oder für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als

10

15

20

25

30

Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen,

R¹⁵ bevorzugt für Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen, (C₁-C₄)-Halogenalkyl und (C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₄)-alkyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen, (C₁-C₄)-Alkylthio-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-[(C₁-C₄)-alkoxy]_r-(C₁-C₄)-alkyl mit r=0 bis 2, Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-(C₁-C₄)-alkyl und (C₁-C₄)-Alkoxy steht, oder

R¹⁴ und R¹⁵ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, <u>bevorzugt</u> für ein 5- bis 6- oder 7-gliedriges Ringsystem stehen, das gegebenenfalls bis zu zwei gleiche oder verschiedene Heteroatome, wie O-, S- oder N-Atome, enthalten kann,

R¹⁶ <u>bevorzugt</u> für Hydroxy, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Halogenatomen oder (C_1-C_4) -Alkoxy- $[(C_1-C_4)$ -alkoxy]_q mit q = 1 oder 2 steht,

X <u>bevorzugt</u> für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Ar steht <u>bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Pyridyl, wobei als Substituenten jeweils die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen.

steht besonders bevorzugt für (C_1-C_4) -Alkyl, (C_2-C_4) -Alkenyl, (C_2-C_4) -Alkinyl, Cyan- (C_1-C_2) -alkyl, Thiocyanato- (C_1-C_2) -alkyl, Nitro- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_4) -Alkylsulfinyl- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl- (C_1-C_4) -Alkyls

alkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, (C_1-C_2) -Halogenalkylsulfinyl- (C_1-C_2) -alkyl und (C_1-C_2) -Halogenalkylsulfonyl- (C_1-C_2) -alkyl mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, (C_2-C_4) -Alkenylthio- (C_1-C_2) -alkyl, (C_2-C_4) -Alkinylthio- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_2) -Halogenalkoxy-carbonyl- (C_1-C_2) -alkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl, (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_2) -alkylthio- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_2) -alkylthio- (C_1-C_2) -alkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, (C_1-C_2) -Alkylamino- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_2) -alkylamino- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_2) -alkylamino- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_2) -alkylamino- (C_1-C_2) -alkyl;

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, wobei als Substituenten genannt seien:

Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl und Trifluormethoxy;

sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxymethyl, Phenoxyethyl, Phenylthiomethyl, Phenylthiomethyl, Phenylthioethyl, Benzyloxymethyl, Benzylthiomethyl, Pyridyl oder Pyridylmethyl, wobei als Phenyl- bzw. Pyridylsubstituenten genannt seien: Fluor, Chlor, Brom, (C₁-C₄)-Alkyl, Allyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Allyloxy, (C₁-C₂)-Alkylthio; (C₁-C₂)-Halogenalkyl oder (C₁-C₂)-Halogenalkoxy oder (C₁-C₂)-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom; Cyano, Nitro, Hydroxy, Hydrazino, Dimethylhydrazino, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Iminomethyl, (C₁-C₂)-Alkyl-carbonyl, (C₁-C₂)-Alkyl-carbonyloxy; jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder

10

5

15

20

25

30

Trifluormethylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy; SF₅ oder die Gruppie-

rung
$$-z-N \stackrel{R'}{\underset{R''}{\stackrel{}{\sim}}}$$

wobei

5

R' und R" unabhängig voneinander für Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl stehen und

Z für -CO oder -SO₂ steht.

10

steht für m = 0 <u>zusätzlich besonders bevorzugt</u> für SCN, Chlor, Jod, Nitro, Cyano, Hydroxy, Chlorsulfonyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, Allyloxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl oder (C₁-C₂)-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom; (C₁-C₂)-Alkyl-carbonyloxy, Formyl, -C≡C-Si(CH₃)₃; für gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenoxy, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Substituenten infrage kommen; ferner für -CONH₂, -CSNH₂, -CON(CH₃)₂, -CON(C₂H₅)₂, -CH=NOCH₃, -CH=NOC₂H₅, -CH(CH₃)=NOCH₃ und -CH(OH)CF₃.

20

15

R³ steht <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, Amino, Chlor, (C₁-C₄)-Alkylamino sowie für die Gruppierung -NH-CO-R¹⁰

wobei

25

R¹⁰ besonders bevorzugt für (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl und Phenoxy

steht, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen.

Ar steht <u>besonders bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach,

gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom; (C₁-C₂)-Halogenalkyl und

(C₁-C₂)-Halogenalkoxy und (C₁-C₂)-Halogenalkylthio und (C₁-C₂)-Halogenalkylsulfinyl und (C₁-C₂)-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom;

(C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, Hydrazino, Dimethylhydrazino, Amino,

Methylamino, Dimethylamino, Cyano, SF₅ oder die Gruppierung

-Z-N < R''

wobei

20

25

15 R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl stehen und

Z für CO oder SO₂ steht,

substituiertes Phenyl oder Pyridyl.

R² steht ganz besonders bevorzugt für CH₃, C₂H₅, -CH₂-CH=CH₂, -C≡CH, -CH₂-C≡CH, -CH₂-CN, -CH₂-SCN, -CH₂-NO₂, -CH₂-S-CH₃, -CH₂-S-C₂H₅, -CH₂CH₂-S-CH₃, -CH₂CH₂-S-C₂H₅, -CH₂-SO-C₂H₅, -CH₂-S-CF₃, CH₂-SO-CF₃, CH₂-SO₂-CF₃, -CH₂-S-CH₂-CH=CH₂, -CH₂-S-CH₂-C≡CH, -CH₂-CO-OCH₃, -CH₂-CO-OC₂H₅, -CH₂-CO-OCH₃, -CH₂-CO-OC₂H₅, -CH₂-CO-OCH₃, -CO-OC₂H₅, -CO-CH₃, -CO-C₂H₅, -CH₂-OCH₃, -CH₂-OCH₂-S-CH₂-CO-CH₃, -CH₂-OCH₂-CO-CH₃, -CH₂-CH₂-O-CH₂-C

15

N(C₂H₅)₂, Cyclopropyl, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl, Benzyloxymethyl, Benzylthiomethyl, Phenoxymethyl, Phenoxyethyl, Phenylthiomethyl oder Phenylthioethyl, wobei jeweils als Phenylsubstituenten genannt seien:

Fluor, Chlor, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Methoxy, Hydrazino, Dimethylhydrazino, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Cyano, Methylthio, -CONH₂, -CSNH₂, Phenyl, Chlorphenyl, Fluorphenyl, Dichlorphenyl, Phenoxy, Chlorphenoxy, Fluorphenoxy und Dichlorphenoxy.

10 R² steht für m = 0 <u>zusätzlich ganz besonders bevorzugt</u> für SCN, Chlor, Jod, Nitro, Cyano,

R³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Amino, Chlor, -NHCH₃,

20 Ar steht ganz besonders bevorzugt für jeweils zweifach oder dreifach, gleich oder verschieden durch F, Cl, Br, CF₃, OCF₃, SCF₃, SOCF₃, SO₂CF₃, OCH₂CF₃, CH₃ oder SF₅ substituiertes Phenyl oder 2-Pyridyl.

Die oben aufgeführten oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangs- und Zwischenprodukte entsprechend. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel

(I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

In den oben und nachstehend aufgeführten Restedefinitionen sind Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl oder Alkenyl - auch in Verbindungen mit Heteroatomen wie Alkoxy oder Alylthio - soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (IA-1) bis (IA-5)

20

15

$$H_2N$$
 N
 R^3
(IA-4)

$$H_2N$$
 N
 R^3
(IA-5)

in welchen

10

15

Ar, R², R³, m und n für die oben genannten allgemeinen, vorzugsweisen, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Bedeutungen stehen.

Beispiele für die neuen substituerten 3-Thiocarbamoylpyrazole sind in den Tabellen 1 bis 14 aufgeführt:

Tabelle 1

$$H_2N$$
 N
 R^3
(IB)

5

Verbindungen der Tabelle 1 entsprechen der allgemeinen Formel (IB), in welcher für

$$Ar = CI$$
 CF_3

folgende Substituentenkombinationen gelten:

\mathbb{R}^2	n	\mathbb{R}^3
CH ₃	0	NH ₂
CH ₃	1	NH ₂
CH ₃	1	NHC ₂ H ₅
C_2H_5	2	NH ₂
C_2H_5	2	NHC ₂ H ₅
C_2H_5	1	NH-COCF ₃
C_2H_5	1	NH-CO-O-()-CI
-CH ₂ -SCF ₃	1	NH ₂
1	1	NH_2
		_
-CH ₂ -S-CH ₂ -CI	1	NH ₂
-CH ₂ -CN	1	NH ₂
-CH ₂ -NO ₂	0	NH ₂
-CH ₂ -S-CF ₃	0	Н
-CH ₂ -S-CF ₃	0	Cl
$-CH_2-S-C_2H_5$	1	NH ₂
-CO-O-C ₂ H ₅	0	Н
-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	1	NH ₂
-CH2CH2-N(C2H5)2	2	NH ₂
-CH ₂ -C≡CH	1	NH ₂
-CH ₂ -CH=CH ₂ -	1	NH ₂
-CH ₂ -SO-CF ₃	1	NH ₂
-CH ₂ -S-CH ₂ -CH=CH ₂	1	NH ₂
-CH ₂ -S-CH ₂ -C≡CH	1	NH ₂
-CH ₂ -CO-OCF ₃	1	NH ₂
-CH ₂ -S-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CF ₃	1	NH ₂
-CH ₂ CH ₂ -S-CH ₃	0	NHCH ₃
-CH ₂ -SCN	0	NH ₂
-CH2-SO2-C2H5	2	NH ₂
-CO-OCH ₃	1	NH ₂
-CH ₂ SCI	0	NH ₂
-CH2CH2-S-C2H5	0	NH ₂

Tabelle 2

Tabelle 2 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB), in welcher

und für R², n und R³ die Substituentenkombinationen, wie in Tabelle 1 aufgelistet, gelten.

Tabelle 3

10

Tabelle 3 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB), in welcher

und für R², n und R³ die Substituentenkombinationen, wie in Tabelle 1 aufgelistet, gelten.

15

Tabelle 4

Tabelle 4 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB), in welcher

$$Ar = CI - OCF_3$$

und für R², n und R³ die Substituentenkombinationen, wie in Tabelle 1 aufgelistet, gelten.

Tabelle 5

Tabelle 5 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB), in welcher

$$Ar = CI \rightarrow SCF_3$$

und für R², n und R³ die Substituentenkombinationen, wie in Tabelle 1 aufgelistet, gelten.

5 Tabelle 6

Tabelle 6 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB), in welcher

$$Ar = CI$$
 CI
 CI

und für R², n und R³ die Substituentenkombinationen, wie in Tabelle 1 aufgelistet, 10 gelten.

Tabelle 7

Tabelle 7 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB), in welcher

15 Ar =
$$CI$$
 SO_2CF_3

und für R², n und R³ die Substituentenkombinationen, wie in Tabelle 1 aufgelistet, gelten.

Tabelle 8

20

Tabelle 8 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB), in welcher

$$Ar = \frac{Cl}{F} - SCF_3$$

und für R², n und R³ die Substituentenkombinationen, wie in Tabelle 1 aufgelistet, gelten.

Tabelle 9

Tabelle 9 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB), in welcher

$$Ar = CI - OCH_2CF_3$$

und für \mathbb{R}^2 , n und \mathbb{R}^3 die Substituentenkombinationen, wie in Tabelle 1 aufgelistet, gelten.

Tabelle 10

10

Tabelle 10 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB), in welcher

$$Ar = \frac{H_3C}{-C}$$

und für R², n und R³ die Substituentenkombinationen, wie in Tabelle 1 aufgelistet, gelten.

15

Tabelle 11

Tabelle 11 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB), in welcher

$$Ar = CI$$

und für R², n und R³ die Substituentenkombinationen, wie in Tabelle 1 aufgelistet, gelten.

Tabelle 12

Tabelle 12 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB), in welcher

$$Ar = CI$$
 CI
 CI

und für \mathbb{R}^2 , n und \mathbb{R}^3 die Substituentenkombinationen, wie in Tabelle 1 aufgelistet, gelten.

5 Tabelle 13

Verbindungen der Tabelle 13 entsprechen der allgemeinen Formel (IB), in welcher für

$$Ar = CI \longrightarrow CF_3$$

folgende Substituentenkombinationen gelten:

\mathbb{R}^2	n	R ³
CH ₃	0	NH ₂
CH ₃	1	NH ₂
CH ₃	1	NHC ₂ H ₅
C_2H_5	2	NH ₂
C_2H_5	2	NHC ₂ H ₅
C_2H_5	1	NH-COCF ₃
C_2H_5	1	NH-CO-O-(CI
-CH ₂ -SCF ₃	. 1	NH ₂
$\overline{}$	2	NH ₂
-CH ₂ -SCH ₂ CI	1	NH ₂
-CH ₂ -CN	1	NH ₂
-CH ₂ -NO ₂	0	NH ₂
-CH ₂ -SCF ₃	0	Н

Tabelle 14

$$H_2N$$
 N
 R^2
 R^3
(IC)

5

Verbindungen der Tabelle 14 entsprechen der allgemeinen Formel (IC), in welcher für

$$Ar = CI$$

folgende Substituentenkombinationen gelten:

\mathbf{R}^2	\mathbb{R}^3		
-C≡CH	NH ₂		
CF ₃	NH ₂		
J	NH ₂		
-CH=NOCH ₃	NH ₂		
-OCF ₃	NH ₂		
-C≡C-Si(CH ₃) ₃	NH ₂		
-C≡CH	NH-COCH ₃		
-C≡CH	NH-C ₂ H ₅		
-SCN	NH ₂		
-C≡CH	NH-CO-CF ₃		
-C≡CH	NH-CO-CI		
-NO ₂	NH ₂		
-NO ₂	Cl		
-C≡CH	Cl		
-C≡CH	Н		
-CH ₃	NH ₂		
C_2H_5	NH ₂		
-OCH ₃	NH ₂		
-CO-N(CH ₃) ₂	NH ₂		
-CH(OH)CF ₃	NH ₂		
-CS-NH ₂	NH ₂		
-O-COCH ₃	NH ₂		
-SO ₂ Cl	NH ₂		

Verwendet man beispielsweise 5-Amino-3-cyano-4-(ethylthio)-1-(2,6-dichlor-4-tri-fluormethylphenyl)-pyrazol und Schwefelwasserstoff als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-thiocarbamoyl-5-ethylamino-pyrazol und Ethylsulfensäurechlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise 5-Ethylamino-3-thiocarbamoyl-4-ethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol und Schwefelwasserstoff als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden 3-Cyanopyrazol-Derivate der Formel (II) sind bekannt (vgl. z.B. EP 0 295 117, GB 2 308 365, WO 98/04 530 und WO 97/07 102) und/oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (III) sind neu und teilweise Gegenstand einer eigenen älteren Anmeldung (vgl. die deutsche Patentanmeldung 196 50 197 vom 04.12.1996).

Die Verbindungen der Formel (III) können erhalten werden, indem man 2-Cyanopyrazole der Formel (V)

10

5

NC
$$\mathbb{R}^{3-1}$$
 (V),

in welcher

20 Ar und R³⁻¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

15

20

25

gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) mit Schwefelwasserstoff, gegebenen-falls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die 3-Cyanopyrazole der Formel (V) sind bekannt (vgl. z.B. EP 659 745) bzw. können sie nach allgemein üblichen Verfahren erhalten werden.

Die außerdem für das erfindungsgemäße Verfahren (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfenylhalogenide der Formel (IV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie, und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Verbindungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise unter Verwendung eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methylethyl-, Methyl-isopropyl- oder Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester oder -ethylester, Nitrile wie z.B. Acetonitril oder Propionitril, Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon oder Hexamethylenphosphorsäuretriamid.

Als Reaktionshilfsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Basen eingesetzt werden. Vor-

20

zugsweise infrage kommen basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) oder 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO). Es ist auch möglich, ein im Überschuß eingesetztes Reaktionshilfsmittel als Verdünnungsmittel zu verwenden.

- Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 80°C.
- Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.
 - Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) wird der Schwefelwasserstoff in der Regel im Überschuß eingesetzt. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart einer basischen Stickstoffverbindung durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).
- Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril:

Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Säuren, wie beispielsweise Essigsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate oder Hydrogencarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +50°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol in an 4-Stellung substituiertem 1-Arylpyrazol der Formel (III) im allgemeinen 1,0 bis 2,5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Sulfenylhalogenid der Formel (IV) und gegebenenfalls 1,0 bis 2,5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

25

30

20

15

Als Oxidationsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kommen alle üblichen zur Schwefeloxidation verwendbaren Oxidationsmittel infrage. Insbesondere geeignet sind Wasserstoffperoxid, organische Persäuren, wie beispielsweise Peressigsäure, m-Chlorperbenzoesäure, p-Nitroperbenzoesäure oder Luftsauerstoff.

5

20

25

30

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c)-kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Hexan oder Petrolether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol; Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran; Carbonsäuren, wie Essigsäure oder Propionsäure, oder dipolare aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Aceton, Essigsäureethylester oder Dimethylformamid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise verwendbaren organischen und anorganischen Säurebindemittel infrage. Vorzugsweise verwendet man Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate oder -carbonate, wie beispielsweise Calciumhydroxcid, Natriumhydroxid, Natriumacetat oder Natriumcarbonat.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Schwefeloxidationen gebräuchlichen Metallsalz-Katalysatoren infrage. Beispielhaft genannt seien Ammoniummolybdat und Natriumwolframat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +70°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +50°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol an Verbindung der Formel (la) im allgemeinen 0,8 bis 1,2 Mol, vorzugsweise äquimolare Mengen Oxidationsmittel ein, wenn man die Oxidation des Schwefels auf der Sulfoxidstufe unterbrechen will. Zur Oxidation zum Sulfon setzt man pro Mol an Verbindung der Formel (la) im allgemeinen 1,8 bis 3,0 Mol, vorzugsweise doppelt

molare Mengen an Oxidationsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitungund Isolierung der Endprodukte erfolgt nach üblichen Verfahren.

Erfindungsgemäße substituierte 3-Thiocarbamoylpyrazole der Formel (Ia) können gegebenenfalls auch erhalten werden, wenn man 3-Thiocarbamoyl-4-thiocyanato-pyrazole der Formel (Ib)

$$H_2N$$
 S
 R^3
(Ib),

in welcher

10

Ar und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogeniden der Formel (VI)

15

$$Hal-R^2$$
 (VI),

in welcher

Hal und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

20

25

in allgemein üblicher Art und Weise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie insbesondere einem Alkohol (vorzugsweise Ethanol)/Wasser-Gemisch, bei Temperaturen zwischen -80°C und 50°C, vorzugsweise zwischen -50°C und Raumtemperatur umsetzt, wobei das Halogenid der Formel (VI) vorzugsweise in äquimolarer Menge, gegebenenfalls auch in einem leichten Überschuß eingesetzt wird.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spec.

15

5

10

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.

25

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trichodectes spp., Damalinea spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci.

5

10

15

20

25

30

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Spodoptera exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Antho-

nomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

10

15

25

30

5

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp..

5

10

15

20

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich insbesondere durch eine hohe insektizide Wirksamkeit aus. Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Raupen des Eulenfalters (Spodoptera frugiperda) oder die Pfirsichblattlaus (Mycus persicae) einsetzen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

30 z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthe5

10

15

20

tische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

25

30

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester,

Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

5

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

10

15

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran,
Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol,
Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon,
Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

25

30

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

5

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

10 Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl,

Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax,

Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

25

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

5

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

10 Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

OK-8705,

OK-8801,

- 15 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 - α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 - α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 - α-(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)-β-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-
- triazol-1-ethanol,
- 20 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
 - (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
 - {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester
 - 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
- 25 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
 - 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
 - 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
 - 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
 - 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
- 30 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
 - 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,

- 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid, -
- 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
- 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
- 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
- 5 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
 - 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
 - 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
 - 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-ß-D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
- 10 2-Aminobutan,
 - 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
 - 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
 - 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
 - 2-Phenylphenol(OPP),
- 15 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
 - 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
 - 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
 - 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
 - 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
- 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
 - 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin, 8-Hydroxychinolinsulfat,
 - 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
 - bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
- 25 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
 - cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,
 - Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
 - Kaliumhydrogencarbonat,
- 30 Methantetrathiol-Natriumsalz,
 - Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat.

Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-4-methyl-2-pitro-henyel-ylfonydid.

N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,

N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate, S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat, spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

Bakterizide:

20

5

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

25 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

10

20

30

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

Ethoprophos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,

Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

5

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,

10

20

25

30

Quinalphos,

RH 5992,

15 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, XMC, Xylylcarb, YI 5301 / 5302, Zetamethrin.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

5

15

25

30

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia

spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

10

15

30

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta-sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Beispielsweise zeigen sie eine gute Wirksamkeit gegen Fliegen (Musca domestica), entwicklungshemmende Wirkung gegen Fliegenlarven von Lucilla cuprina sowie eine gute Wirkung gegen Katzenflöhe (Ctenocephalides felis) und gegen Zecken (Boophilus microplus), auch in Form einer Hemmung der Eiablage.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfungvon Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen,
Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten. Enten, Gänse,
Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische
sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und
Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und
Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine
wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

10

15

20

25

30

5

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden-Insekten genannt:

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis; Xyleborus spec.

Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur

15 Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

20 Borstenschwänze, wie Lepisma saccarina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

25

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße

Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft
zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege,

Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und- türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein
polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder
Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

20

10

WO 99/62886 PCT/EP99/03497

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige-Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

5

10

15

20

25

30

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische

organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl.zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

20

25

30

5

10

15

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

10

5

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch- chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

20

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der Wo 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-Noctylisothiazolin-3-on, sein.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

$$\begin{array}{c|c} S & SC_2H_5 \\ \hline N & NH_2 \\ \hline CI & CI \\ \hline CF_2 \end{array}$$

5

0,8 g (2,1 mMol) 5-Amino-3-cyano-4-ethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol (vgl. EP 295 117) werden in 30 ml wasserfreiem Pyridin und 2 ml Triethylamin gelöst. Bei Raumtemperatur wird langsam Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei die Temperatur auf 28°C ansteigt. Nach 60 Minuten ist die Umsetzung beendet. Das Reaktionsgemisch wird eingeengt und das Rohprodukt chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester: 2/1) gereinigt.

15

10

Man erhält 0,4 g (46% der Theorie) 5-Amino-4-ethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluor-methylphenyl)-3-thiocarbamoyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 101°C.

Analog Beispiel I bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der folgenden Tabelle A angegebenen Verbindungen der Formel (I) erhalten:

Tabelle A

Bsp	$[S(O)_n]_m - R^2$	\mathbb{R}^3	Ar	Physikal.
Nr.				Konst.
2	-SO-C ₂ H ₅	NH ₂	CI ————————————————————————————————————	Fp. 176°C
			CI CI 3	
3		NH_2	CI	¹ H-NMR
	-S-CH₂S-		CI CF ₃	9,69 (1H); 9,10 (1H); 8,22 (2H); 7,47-7,35 (4H); 6,05 (2H); 4,29 (2H)
4	-S-(CH2)2SC2H5	NH ₂	CI	¹ H-NMR
			CI CF ₃	9,69 (1H); 9,08 (1H); 8,25 (2H); 6,13(2H); 2,83-2,42 (6H); 1,11 (3H)
5	$-S-(CH_2)_2O-$ F	NH ₂	CICF ₃	Fp. 168°C
6	CI	NH ₂	CI	¹ H-NMR
	-S-(CH ₂) ₂ O-CI		CI CF ₃	9,77 (1H); 9,12 (1H); 8,20 (2H); 7,78 (1H); 7,42-7,37 (2H); 6,02 (2H); 4,11 (2H); 3,12 (2H)
7			CI	¹ H-NMR
	-S-CH ₂ SCF ₃		CI CF ₃	9,65 (1H); 8,99 (1H); 8,18 (2H); 7,58-7,55 (2H); 7,40-7,37 (2H); 5,67 (2H); 4,07 (2H)

Bsp Nr.	$[S(O)_n]_m - R^2$	R ³	Ar	Physikal Konst.
8	-CN		CI CF ₃	Fp. 170°C
9	-CN		CI CF ₃	Fp. 107°C
10	-S-CH ₂	NH ₂	CI CI	¹ H-NMR 9,68 (1H); 8,98 (1H); 8,19 (2H); 7,41-6,85 (9H); 5,66 (2H); 3,98 (2H)
11	-CN	NH ₂	C_2H_5	Fp. 176°C
12	-S-CH ₂ CH=CH ₂	NH ₂	CI CI CI	¹ H-NMR 9,06 (1H); 9,04 (1H); 8,20 (2H); 5,91 (2H); 5,89-5,78 (1H); 4,91- 4,86 (2H); 3,38-3,35 (2H)
13	-S-(CH ₂) ₂ CO-OC ₂ H ₅	NH ₂	CI CI	Fp. 87°C

[1H-NMR: in DMSO mit TMS als innerem Standard, δ in ppm]

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 Myzus-Test

15

20

25

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Pfirsichblattlaus (Mycus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

In diesem Test zeigte bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 1 eine Abtötung von 90 % und die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 2 und 8 eine Abtötung von 100 %, jeweils nach 6 Tagen.

Beispiel B

Spodoptera frugiperda-Test

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteil

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera frugiperda) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

20

10

15

In diesem Test zeigte z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 2 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 85 % nach 7 Tagen.

Beispiel C

Test mit Fliegen (Musca domestica)

5 Testtiere:

10

15

adulte Musca domestica, Stamm Reichswald (OP, SP, Carbamat-

resistent)

Lösungsmittel:

Dimethylsulfoxid

20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen mit Dest H₂O hergestellt.

2 ml dieser Wirkstoffzubereitung werden auf Filterpapierschalen (Ø 9,5 cm) pipettiert, die sich in Petrischalen entsprechender Größe befinden. Nach Trocknung der Filterscheiben werden 25 Testtiere in die Petrischalen überführt und abgedeckt.

Nach 1, 3, 5, 24 und 48 Stunden wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung ermittelt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Fliegen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Fliegen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigte z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 2 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm eine 100 %-ige Wirkung. WO 99/62886

Beispiel D

Blowfly-Larven-Test / Entwicklungshemmende Wirkung

5 Testtiere:

Lucilia cuprina-Larven

Lösungsmittel:

Dimethylsulfoxid

20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen mit Dest H₂O hergestellt.

10

15

20

Etwa 20 Lucilia cuprina-Larven werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 und 48 Stunden wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung ermittelt. Die Teströhrchen werden in Becher mit Sand-bedecktem Boden überführt. Nach weiteren 2 Tagen werden die Teströhrchen entfernt und die Puppen ausgezählt.

Die Wirkung der Wirkstoffzubereitung wird nach der Zahl der geschlüpften Fliegen nach 1,5-facher Entwicklungsdauer einer unbehandelten Kontrolle beurteilt. Dabei bedeutet 100 %, daß keine Fliegen geschlüpft sind; 0 % bedeutet, daß alle Fliegen normal geschlüpft sind.

Bei diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1 und 2 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm eine 100 %-ige Wirkung.

Beispiel E

Test mit Boophilus microplus resistent / SP-resistenter Parkhurst-Stamm

5 Testtiere:

adulte gesogene Weibchen

Lösungsmittel:

Dimethylsulfoxid

20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen mit Dest H₂O hergestellt.

10

10 adulte Boophilus microplus res. werden in die zu testende Wirkstoffzubereitung 1 Minute getaucht. Nach Überführung in Plastikbecher und Aufbewahrung in einem klimatisierten Raum wird der Abtötungsgrad bestimmt.

Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zecken abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zecken abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigte z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm eine 100 %-ige Wirkung.

Beispiel F

Test mit Boophilus microplus resistent / SP-resistenter Parkhurst-Stamm

5 Testtiere:

adulte gesogene Weibchen

Lösungsmittel:

Dimethylsulfoxid

20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen in dem gleichen Lösungsmittel hergestellt.

10

Der Test wird in 5-fach-Bestimmung durchgeführt. 1µl der Lösungen wird in das Abdomen injiziert, die Tiere in Schalen überführt und in einem klimatisierten Raum aufbewahrt. Die Wirkungskontrolle erfolgt nach 7 Tagen auf Hemmung der Eiablage. Eine Wirkung von 100 % bedeutet, daß keine Zecke Eier gelegt hat.

15

Bei diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1 und 2 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 20 µg/Tier eine 100 %-ige Wirkung.

WO 99/62886

- 64 -

PCT/EP99/03497

Beispiel G

Test mit Katzenflöhen / orale Aufnahme

5 Testtiere:

Adulte von Ctenocephalides felis

Lösungsmittel:

Dimethylsulfoxid (DMSO)

Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung wird aus 20 mg Wirkstoff mit 1 ml DMSO eine geeignete Wirkstofflösung hergestellt. 15 μ l dieser Formulierung werden zu 3 ml eitriertem Rinderblut gegeben und verrührt.

10 nüchterne adulte Flöhe (Ctenocephalides felis, Stamm "Georgi") werden in eine Kammer (Ø 3,2 cm) eingesetzt, die oben und unten mit Gaze verschlossen ist. Auf die Kammer wird ein Metallzylinder gestellt, dessen Unterseite mit Parafilm verschlossen ist. Der Zylinder enthält 3 ml Blut-Wirkstoffformulierung, die von den Flöhen durch die Parafilmmembran aufgenommen werden kann. Während das Blut auf 37°C erwärmt wird, wird im Bereich der Flohkammern eine Temperatur von 25°C eingestellt. Kontrollen werden mit dem gleichen Volumen DMSO ohne Zusatz einer Verbindung vermischt. Es werden Dreifach-Bestimmungen durchgeführt.

20

25

10

15

Nach 28 Stunden wird die Mortalität in % (= tote Flöhe) bestimmt.

Bei diesem Test zeigte z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 2 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm eine 100 %-ige Wirkung.

Beispiel H

Phaedon-Larven-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

20

10

15

In diesem Test zeigen z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1 bis 9 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

Patentansprüche

1. Substituierte 3-Thiocarbamoylpyrazole der allgemeinen Formel (I)

$$\begin{bmatrix}
S(O)_n \\
M
\end{bmatrix}_m R^2$$
(I),

5

in welcher

R¹ für H₂N-CS- steht,

10

- m für die Zahlen 0 oder 1 steht,
- n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

15

R² für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cyanalkyl, Thiocyanatoalkyl, Nitroalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Halogenalkylsulfinylalkyl, Halogenalkylsulfonylalkyl, Alkenylthioalkyl, Alkenylsulfinylalkyl, Alkenylsulfonylalkyl, Alkinylthioalkyl, Alkinylsulfinylalkyl, Alkinylsulfonylalkyl, Alkoxycarbonylalkyl, Halogenalkoxycarbonylalkyl, Alkoxycarbonyl, Alkenyloxycarbonyl, Halogenalkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxyalkyl, Alkoxyalkylthioalkyl, Alkoxyalkylsulfinylalkyl, Halogenalkoxyalkylsulfonylalkyl, Halogenalkoxyalkylsulfonylalkyl, Halogenalkoxyalkylsulfonylalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, Trialkylsilylalkyl;

20

25

jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl;

sowie für jeweils gegebenenfalls im Arylteil bzw. Heteroarylteil sub-stituiertes Aryl, Heteroaryl, Arylalkyl, Heteroarylalkyl, Aryloxyalkyl, Arylthioalkyl, Arylsulfinylalkyl, Arylsulfonylalkyl, Arylalkyloxyalkyl, Arylalkylthioalkyl, Arylalkylsulfinylalkyl oder Arylalkylsulfonylalkyl steht,

5

für die Bedeutung von m = 0 zusätzlich für Thiocyanato, Halogen, \mathbb{R}^2 Nitro, Cyano, Hydroxy, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Chlorsulfonyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkenyloxy, Alkylcarbonyloxy, Formyl, Trialkylsilylethinyl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxy oder für eine der folgenden Gruppierungen steht:

10

-NHR⁴, -NR⁴R⁵, -NHNH₂, -CONH₂, -CSNH₂, -CONR⁴R⁵, - $SO_2NR^4R^5$,

15

-CR6=NOR7, -CH(OH)R8 oder -CH(CN)OR9,

wobei

20

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Alkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Aralkyl stehen,

R6

für Wasserstoff oder Alkyl steht,

25

 R^7 für Wasserstoff, Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht,

R8

für Alkyl oder Halogenalkyl steht und

30

für Alkyl steht, R⁹

· .	R ³		asserstoff, Amino, Halogen oder für eine der folgenden Gruppie- n steht:
5		-NH-(R ¹⁶)	CO-R ¹⁰ , -NHR ¹¹ , -OR ¹² , -SR ¹² oder -NR ¹³ -CX-C(R ¹⁴ , R ¹⁵
		wobei	
10		R ¹⁰	für Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder jeweils gegebenen- falls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Pyridyl steht,
		R ¹¹	für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Formyl, Alkylcarbonyl, Halogen- alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht,
15		R ¹²	für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Aral- kyl, Dialkylaminoalkyl oder für die Gruppierung - P(=Y)(OR ¹⁷)(SR ¹⁸) steht,
20			wobei
			R ¹⁷ und R ¹⁸ unabhängig voneinander für Alkyl stehen und Y für Sauerstoff oder Schwefel steht,
25		R ¹³	für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Propargyl, Allyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Benzy oder die Gruppierung -CO-C(R ¹⁴ , R ¹⁵ , R ¹⁶) steht,
30		R14	für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Halogen oder gegebe nenfalls substituiertes Phenyl steht und

R ¹⁵	für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Halogen, Halalkoxyal-
	kyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylsulfonylalkyl,
	Alkoxy(alkoxy) _r alkyl mit $r = 0$ bis 4, Hydroxy, Alkoxy-
	carbonylalkyl oder Alkoxy steht, oder

R¹⁴ und R¹⁵ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für ein 3- bis 7-gliedriges Ringsystem mit gegebenenfalls bis zu zwei Heteroatomen stehen und

10

- R¹⁶ für Hydroxy, Alkoxy, Halalkoxy, Alkoxy(alkoxy)_p mit p= 1 bis 4 oder Halalkoxy(alkoxy)_q mit q = 1 bis 4 steht, und
- X für Sauerstoff oder Schwefel steht, und

15

- Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht.
- 2. Substituierte 3-Thiocarbamoylpyrazole gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

20

- R^1 für H_2N -CS- steht,
- m für die Zahlen 0 oder 1 steht,
- n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

25

für (C_1-C_6) -Alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) -Alkinyl, Cyan- (C_1-C_4) -alkyl, Thiocyanato- (C_1-C_4) -alkyl, Nitro- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_6) -Alkylthio- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_6) -Alkylsulfonyl- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkylthio- (C_1-C_4) -alkyl mit 1 bis 6 Halogenatomen, (C_1-C_4) -Halogenalkylsulfonyl- (C_1-C_4) -alkyl mit 1 bis 6 Halogenatomen, (C_1-C_4) -Halogenalkylsulfonyl- (C_1-C_4) -alkyl mit 1 bis 6 Halogenatomen, (C_1-C_4) -Halogenalkylsulfonyl-

(C₁-C₄)-alkyl mit 1 bis 6 Halogenatomen, (C₂-C₆)-Alkenylthio-(C₁- C_4)-alkyl, (C_2-C_6) -Alkenylsulfinyl- (C_1-C_4) -alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl $sulfonyl-(C_1-C_4)-alkyl, \quad (C_2-C_6)-Alkinylthio-(C_1-C_4)alkyl, \quad (C_2-C_6)-Alkinylthio-(C_1-C_4)-alkyl, \quad (C_2-C_6)-Alkyl, \quad (C_2-C$ Alkinylsulfinyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_2-C_6) -Alkinylsulfonyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkoxycarbonyl-(C₁-C₄)-alkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, (C₁-C₆)-Alkoxycarbonyl, (C_1-C_6) -Alkyl-carbonyl, (C_1-C_6) -Alkoxy- (C_1-C_4) -alkyl, (C₁-C₆)-Halogenalkoxy-(C₁-C₄)-alkyl mit 1 bis 6 Halogenatomen, (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_1-C_4) -alkylthio- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_1-C_4) -alkylsulfinyl- (C_1-C_4) -alkyl, Alkoxy- (C_1-C_4) -alkylsulfonyl- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkoxy- (C_1-C_4) -alkylthio- (C_1-C_4) alkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₄)alkylsulfinyl-(C₁-C₄)-alkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₄)-alkylsulfonyl-(C₁-C₄)-alkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, (C₁-C₄)-Alkylamino-(C₁-C₄)-alkyl, Di-(C₁-C₄)-alkylamino-(C₁-C₄)-alkyl, Tri-(C₁-C₄)-alkylsilyl-(C₁-C₄)-alkyl steht; oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₅-C₆)-Cycloalkenyl oder (C_3-C_6) -Cycloalkyl- (C_1-C_2) -alkyl steht, wobei als Substituenten genannt seien:

 (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen, (C_1-C_4) -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen und (C_1-C_4) -Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Halogenatomen; oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenyl- (C_1-C_2) -alkyl steht, Phenoxy- (C_1-C_2) -alkyl, Phenylthio- (C_1-C_2) -alkyl, Phenylsulfinyl- (C_1-C_2) -alkyl, Phenylsulfonyl- (C_1-C_2) -alkyl, Phenyl- (C_1-C_2) -alkyl, Phenyl- (C_1-C_2) -alkyl, Phenyl- (C_1-C_2) -alkylthio- (C_1-C_2) -alkyl, Phenyl- (C_1-C_2) -alkyl, Phenyl- (C_1-C_2) -alkyl, Phenyl- (C_1-C_2) -alkyl, Pyridyl oder Pyridyl- (C_1-C_2) -alkyl steht, wobei als Phenyl- oder Pyridylsubstituenten genannt seien:

5

10

15

20

25

Halogen, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₂-C₆)-Alkenyloxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl; (C₁-C₆)-Halogenalkyl, (C₂-C₄)-Halogenalkenyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkylthio, (C₁-C₄)-Halogenalkylsulfinyl und (C₁-C₄)-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen; Cyano, Nitro, Hydroxy, Hydrazino, (C₁-C₆)-Dialkylhydrazino, Amino, (C₁-C₆)-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-alkylamino, (C₁-C₆)-Alkylimino, (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyloxy, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Halogenalkoxy und (C₁-C₄)-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen substituiertes Phenyl oder Phenoxy, SF₅

oder die Gruppierung
$$-Z-N \stackrel{R'}{\stackrel{}{\stackrel{}{\sim}}} R''$$

wobei

R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff oder (C_1-C_6) Alkyl stehen und

Z für -CO oder - SO_2 steht,

R² für die Bedeutung von m = 0 für Thiocyanato, Chlor, Brom, Jod, Nitro, Cyano, Hydroxy, Chlorsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₂-C₄)-Alkenyloxy; (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₂-C₄)-Halogenalkenyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy und (C₂-C₄)-Halogenalkenyloxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen; (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyloxy, Formyl, Tri-(C₁-C₄)-alkylsilylethinyl oder für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenoxy steht, wobei als Substituenten

5

10

15

20

die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen oder vorzugsweise für eine der folgenden Gruppierungen steht:

5

-NHR⁴, -NR⁴R⁵, -NHNH₂, -CONH₂, -CSNH₂, -CONR⁴R⁵, -SO₂NR⁴R⁵, -CR⁶=NOR⁷, -CH(OH)R⁸ oder -CH(CN)OR⁹,

wobei

10

15

25

30

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, (C₁-C₄)-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen,

R⁶ für Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl steht,

- für Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder gegebenenfalls einfach bis fünf20 fach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl steht, wobei als
 Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten
 infrage kommen,
 - R⁸ für (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,
 - R^9 für (C_1-C_4) -Alkyl steht,
 - R³ für Wasserstoff, Amino, Chlor, Brom, Jod oder für eine der folgenden
 Gruppierungen steht:

-NH-CO-R¹⁰, -NHR¹¹, -OR¹², -SR¹² oder -NR¹³-CX-C(R¹⁴, R¹⁵, R^{16}),

wobei

5

für (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Pyridyl steht, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen,

10

R¹¹ für (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkinyl, Formyl, (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl-carbonyl mit 1 bis 5 Halogenatomen oder (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl steht,

15

R¹² für (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkinyl, Di-(C₁-C₄)-alkylamino-(C₁-C₄)-alkyl; gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl-(C₁-C₂)-alkyl steht, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen;

20

oder für die Gruppierung -P(=Y)(OR¹⁷)(SR¹⁸) steht,

25

wobei

 R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander für (C_1-C_4) -Alkyl stehen und

30

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹³ für Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Propargyl, Allyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyl steht; oder für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl steht, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen,

oder für die Gruppierung -CO-C(R14, R15, R16) steht,

R¹⁴ für Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen, (C₁-C₄)-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen oder für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen,

für Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen, (C_1-C_4) -Halogenal-kyl und (C_1-C_4) -Halogenalkoxy- (C_1-C_4) -alkyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen, (C_1-C_4) -Alkylthio- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Alkylsulfinyl- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl - (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -alkoxy- (C_1-C_4) -alkoxy- (C_1-C_4) -alkyl mit c_1-c_2 -alkyl c_1-c_3 -alkoxy-carbonyl- (C_1-C_4) -alkyl und (C_1-C_4) -Alkoxy steht, oder

R¹⁴ und R¹⁵ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für ein 5- bis 6- oder 7-gliedriges Ringsystem stehen, das gegebenenfalls bis zu zwei gleiche oder verschiedene Heteroatome, wie O-, S- oder N-Atome, enthalten kann,

R¹⁶ für Hydroxy, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Halogenatomen oder (C_1-C_4) -Alkoxy- $[(C_1-C_4)$ -alkoxy]_q mit q = 1 oder 2 steht,

10

5

15

20

25

15

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

- Ar für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, wobei als Substituenten jeweils die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen.
- 3. Substituierte 3-Thiocarbamoylpyrazole gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-20 zeichnet, daß
 - R^1 für H_2N -CS- steht,
 - m für die Zahlen 0 oder 1 steht,
 - n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,
- für (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkinyl, Cyan-(C₁-C₂)- R^2 Thiocyanato- (C_1-C_2) -alkyl, Nitro- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_4) -Alkylthio- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_4) -Alkylsulfinyl- (C_1-C_2) -Alk 20 C_4)-Alkylsulfonyl- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_2) -Halogenalkylthio- (C_1-C_2) alkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, (C₁-C₂)-Halogenalkylsulfinyl-(C₁-C₂)alkyl und (C₁-C₂)-Halogenalkylsulfonyl-(C₁-C₂)-alkyl mit jeweils 1 25 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, (C₂-C₄)-Alkenylthio-(C₁-C₂)-alkyl, (C₂-C₄)-Alkinylthio- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_2) -Alkoxy-carbonyl- (C_1-C_2) -alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy-carbonyl-(C₁-C₂)-alkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und 30 Brom, (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl, (C_1-C_4) -Alkyl-carbonyl, (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_1-C_2) -alkyl, (C_1-C_2) -Alkoxy- (C_1-C_2) -alkylthio- (C_1-C_2) -

alkyl, (C_1-C_2) -Halogenalkoxy- (C_1-C_2) -alkylthio- (C_1-C_2) -alkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, (C₁-C₂)-Alkylamino-(C₁-C₂)-alkyl, Di-(C₁-C₂)-alkylamino-(C₁-C₂)-alkyl steht; oder

5

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl steht, wobei als Substituenten genannt seien:

Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl und Trifluormethoxy: oder

10

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxymethyl, Phenoxyethyl, Phenylthiomethyl, Phenylthioethyl, Benzyloxymethyl, Benzylthiomethyl, Pyridyl oder Pyridylmethyl steht, wobei als Phenyl- bzw. Pyridylsubstituenten genannt seien:

15

Fluor, Chlor, Brom, (C₁-C₄)-Alkyl, Allyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Allyloxy, (C_1-C_2) -Alkylthio; (C_1-C_2) -Halogenalkyl oder (C_1-C_2) -Halogenalkoxy oder (C₁-C₂)-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom; Cyano, Nitro, Hydroxy, Hydrazino, Dimethylhydrazino, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Iminomethyl, (C₁-C₂)-Alkyl-carbonyl, (C1-C2)-Alkyl-carbonyloxy; jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy; SF₅ oder die Gruppie-

20

rung $-Z-N \subset \mathbb{R}^{n}$

25

wobei

R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff oder (C_1-C_4) Alkyl stehen und

Z für -CO oder -SO₂ steht,

5

10

- für m = 0 für SCN, Chlor, Jod, Nitro, Cyano, Hydroxy, Chlorsulfonyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, Allyloxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl oder (C₁-C₂)-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom; (C₁-C₂)-Alkylcarbonyloxy, Formyl, -C≡C-Si(CH₃)₃ steht; oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenoxy steht, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Substituenten infrage kommen; oder für -CONH₂, -CSNH₂, -CON(CH₃)₂, -CON(C₂H₅)₂, -CH=NOCH₃, -CH=NOC₂H₅, -CH(CH₃)=NOCH₃ und -CH(OH)CF₃ steht,
- R³ für Wasserstoff, Amino, Chlor, (C₁-C₄)-Alkylamino sowie für die Gruppierung -NH-CO-R¹⁰ steht,

20

15

wobei

25

R¹⁰ besonders bevorzugt für (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl und Phenoxy steht, wobei als Substituenten die oben für R² bereits genannten Phenylsubstituenten infrage kommen und

30

Ar für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom; (C_1-C_2) -Halogenalkyl und (C_1-C_2) -

25

Halogenalkoxy und (C_1-C_2) -Halogenalkylthio und (C_1-C_2) -Halogenalkylsulfinyl und (C_1-C_2) -Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom; (C_1-C_2) -Alkyl, (C_1-C_2) -Alkoxy, Hydrazino, Dimethylhydrazino, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Cyano, SF₅ oder die Gruppierung -Z-N R'

wobei

10 R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff oder (C_1-C_4) Alkyl stehen und

Z für CO oder SO₂ steht,

- substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht.
 - 4. Substituierte 3-Thiocarbamoylpyrazole gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 R^1 für H_2N -CS- steht,
 - m für die Zahlen 0 oder 1 steht,
 - n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

10

15

20

25

CH₂-C≡CH, -CH₂-CO-OCH₃, -CH₂-CO-OC₂H₅, -(CH₂)₂-CO-OCH₃, -(CH₂)₂-CO-OC₂H₅, -CH₂-CO-OCF₃, -CO-OCH₃, -CO-OC₂H₅, -CO-CC₂H₅, -CH₂-OCC₂H₅, -CH₂-OC₂H₅, -CH₂-S-CH₂CH₂-O-C₂H₅, -CH₂-S-CH₂CH₂-O-CC₂H₅, -CH₂-S-CH₂CH₂-N(CH₃)₂, -CH₂-N(C₂H₅)₂, Cyclopropyl steht; oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl, Benzyloxymethyl, Benzylthiomethyl, Phenoxymethyl, Phenoxymethyl, Phenoxymethyl, Phenoxymethyl, Phenoxymethyl, Phenylthiomethyl oder Phenylthioethyl steht, wobei jeweils als Phenylsubstituenten genannt seien:

Fluor, Chlor, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Methoxy, Hydrazino, Dimethylhydrazino, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Cyano, Methylthio, -CONH₂, -CSNH₂, Phenyl, Chlorphenyl, Fluorphenyl, Dichlorphenyl, Phenoxy, Chlorphenoxy, Fluorphenoxy und Dichlorphenoxy,

 R^2 für m = 0 für SCN, Chlor, Jod, Nitro,

-CSNH₂, -CON(CH₃)₂, -CH=NOCH₃ und -CH(OH)CF₃ steht,

R³ für Wasserstoff, Amino, Chlor, -NHCH₃,

Ar für jeweils zweifach oder dreifach, gleich oder verschieden durch F, Cl, Br, CF₃, OCF₃, SCF₃, SOCF₃, SO₂CF₃, OCH₂CF₃, CH₃ oder SF₅ substituiertes Phenyl oder 2-Pyridyl steht.

- 5. Verfahren zum Herstellen der substituierten 3-Thiocarbamoylpyrazole gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 5 a) 3-Cyanopyrazol-Derivate der Formel (II)

$$NC \qquad \left[S(O)_{n}\right]_{m} = R^{2}$$

$$R^{3} \qquad (II),$$

in welcher

10 Ar, R², R³, m und n die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

mit Schwefelwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt;

oder daß man

15

20

b) 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (III)

$$H_2N$$
 N
 R^{3-1}
(III),

in welcher

Ar die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung hat und

5

R³⁻¹ für eine der folgenden Gruppierungen steht:

wobei

10

R¹⁰ bis R¹⁶ und X die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

mit Sulfenylhalogeniden der Formel (IV)

15

Hal-S-R²

(IV)

in welcher

20

25

R² die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;

oder daß man

c) die gemäß den Verfahren (a) oder (b) erhältlichen 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (Ia)

$$R_2$$
 R^3 R^3 (Ia),

5

in welcher

Ar, R² und R³ die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

10

mit Oxidationsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oxidiert.

6. 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (Ia)

15

$$H_2N$$
 N
 R^3
 Ar
(Ia),

in welcher

20

Ar, R² und R³ die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben.

- 7. Verwendung von mindestens einem 3-Thiocarbamoylpyrazol gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
- 8. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch den Gehalt an mindestens einem 3-Thiocarbamoylpyrazol gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und üblichen Streckmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr 'onal Application No PC1/EP 99/03497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D231/44 C07D401/04 A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 06089 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC;UK) 1 April 1993 (1993-04-01) abstract; claims page 3 -page 4; examples 10,42; table I page 18; table II	1,6-8
X	US 5 629 335 A (MANNING D T ET AL) 13 May 1997 (1997-05-13) abstract; claims column 15 -column 16; table 1 column 11, reaction scheme whith intermediate products of (the) formula 2	1,6

•	
X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
° Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the
considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or	invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
which is died to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu—
other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 October 1999	22/10/1999
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Paisdor, B

INTERNATIONAL SEARCH REFURT

Interr 'onal Application No PC1/EP 99/03497

•	PCI/EP 99	7/0349/
ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
WO 98 24769 A (ERDELEN CHRISTOPH ;BERTSCH ACHIM (DE); LUI NORBERT (DE); ALIG BERN) 11 June 1998 (1998-06-11) abstract; claims page 12 -page 14; table 1		1,6-8
WO 98 28279 A (RHONE-POULENC AGROCHIMIE; FR.) 2 July 1998 (1998-07-02) abstract; claims page 39 -page 40; examples page 44 -page 56		1,6-8
	·	
·		
	WO 98 24769 A (ERDELEN CHRISTOPH ;BERTSCH ACHIM (DE); LUI NORBERT (DE); ALIG BERN) 11 June 1998 (1998-06-11) abstract; claims page 12 -page 14; table 1 WO 98 28279 A (RHONE-POULENC AGROCHIMIE;FR.) 2 July 1998 (1998-07-02) abstract; claims page 39 -page 40; examples	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages WO 98 24769 A (ERDELEN CHRISTOPH ;BERTSCH ACHIM (DE); LUI NORBERT (DE); ALIG BERN) 11 June 1998 (1998-06-11) abstract; claims page 12 -page 14; table 1 WO 98 28279 A (RHONE-POULENC AGROCHIMIE;FR.) 2 July 1998 (1998-07-02) abstract; claims page 39 -page 40; examples

INTERNATIONAL SCAROF REPORT

.formation on patent family members

Interr 'onal Application No PC1/EP 99/03497

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9	9306089	A	01-04-1993	AT	163180 T	15-02-1998
			72 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	AU	664199 B	09-11-1995
				AU	2541392 A	27-04-1993
				AU	692902 B	18-06-1998
				AU	3051295 A	23-11-1995
				BR	9206552 A	17-10-1995
				CA	2119385 A	01-04-1993
				CN	1071163 A,B	21-04-1993
				CN	1115205 A	24-01-1996
				CZ .	9400712 A	13-07-1994
				DE	69224437 D	19-03-1998
				DE	69224437 T	04-06-1998
				EP	0605469 A	13-07-1994
				ES	2112913 T	16-04-1998
				GR	3026099 T	29-05-1998
				HU	66735 A,B	28-12-1994
				IL	103083 A	12-03-1999
				JP	7500319 T	12-01-1995
				MX	9205468 A	01-03-1993
				NZ	244265 A	28-03-1995
				TR	26511 A	15-03-1995
				US	5451598 A	19-09-1995
				ZA	9206785 A	09-06-1993
US !	5629335	Α	13-05-1997	US	5691333 A	25-11-1997
WO S	9824769	Α	11-06-1998	DE	19650197 A	10-06-1998
				AU	5554198 A	29-06-1998
				EP	0942904 A	22-09-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENDERICHT

Intern nales Aktenzeichen PCT/EP 99/03497

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 6 C07D231/44 C07D401/04 A. KLASS A01N43/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

1PK 6 CO7D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C	AI S	WESENTI	ICH	ANGESEHENE	UNTERLAGEN

Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 06089 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC;UK) 1. April 1993 (1993-04-01) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 3 -Seite 4; Beispiele 10,42; Tabelle I Seite 18; Tabelle II	1,6-8
X	US 5 629 335 A (MANNING D T ET AL) 13. Mai 1997 (1997-05-13) Zusammenfassung; Ansprüche Spalte 15 -Spalte 16; Tabelle 1 Spalte 11, Reaktionsschema mit Zwischenprodukten der Formel (2)	1,6
	,	

	X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
1		etinidititien.

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachte timida werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22/10/1999

8. Oktober 1999

Bevollmächtigter Bediensteter

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax: (+31-70) 340-3016

Paisdor, B

Interr 'onales Aktenzeichen
PC1/FP 99/03497

	-	PC1/EP 99	7/0349/
C.(Fortsetz	ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Telle	Betr. Anspruch Nr.
Ρ,Χ	WO 98 24769 A (ERDELEN CHRISTOPH ;BERTSCH ACHIM (DE); LUI NORBERT (DE); ALIG BERN) 11. Juni 1998 (1998-06-11) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 12 -Seite 14; Tabelle 1		1,6-8
P,X	WO 98 28279 A (RHONE-POULENC AGROCHIMIE;FR.) 2. Juli 1998 (1998-07-02) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 39 -Seite 40; Beispiele Seite 44 -Seite 56		1,6-8
	·		

INTERNATIONALER REGRERORENDERIORT

Angaben zu Veröffentlichu. "die zur selben Patentfamilie gehören

Interr innales Aktenzeichen PC1/EP 99/03497

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 9306089	Α	01-04-1993	AT 163180 T		15-02-1998	
			AU	664199 B	09-11-1995	
			AU	2541392 A	27-04-1993	
			AU	692902 B	18-06-1998	
			AU	3051295 A	23-11-1995	
			BR	9206552 A	17-10-1995	
			CA	2119385 A	01-04-1993	
			CN	1071163 A,B	21-04-1993	
			CN	1115205 A	24-01-1996	
			CZ	9400712 A	13-07-1994	
			DE	69224437 D	19-03-1998	
			DE	69224437 T	04-06-1998	
			EP	0605469 A	13-07-1994	
			ES	2112913 T	16-04-1998	
			GR	3026099 T	29-05-1998	
			HU	66735 A,B	28-12-1994	
			IL	103083 A	12-03-1999	
			JP	7500319 T	12-01-1995	
			MX	92 0546 8 A	01-03-1993	
			NZ	244265 A	28-03-1995	
			TR	26511 A	15-03-1995	
			US	5451598 A	19-09-1995	
			ZA	9206785 A	09-06-1993	
US 5629335	Α	13-05-1997	US	5691333 A	25-11-1997	
WO 9824769	Α	11-06-1998	DE	19650197 A	10-06-1998	
			AU	5554198 A	29-06-1998	
			EP	0942904 A	22-09-1999	
W0 9828279	Α	02-07-1998	AU	5759898 A	17-07-1998	